Ueber

drei Dichlorbenzoësäuren und einige Derivate des Trichlortoluols.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

an der

Universität Tübingen

vorgelegt von

Richard Schultz

aus Podejuch.

Tübingen, 1877.

Druck von Heinrich Laupp.

Herrn Dr. B. Aronheim, auf dessen Anregung nachfolgende Arbeit entstand, sage ich für die freundliche Unterstützung dabei hiermit öffentlich meinen Dank.

Dem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Lothar Meyer, welcher die Untersuchung mit stetem Interesse verfolgte und fördern half, und dem ich mich für die Mühe und Sorgfalt, mit der er mich während meiner ganzen Studienzeit in der Wissenschaft unterwiesen hat, dauernd verpflichtet fühle, spreche ich auch hier meinen wärmsten Dank gerne aus.

Die Thatsache, dass bei den einfach substituirten Derivaten des Benzols keine Isomeren beobachtet werden können, diese vielmehr erst bei den Di- und Trisubstitutionsprodukten in grosser Anzahl auftreten, fand bis zum Jahre 1865 keine genügende Erklärung. Wiewohl der Kohlenstoff schon als vierwerthig galt[1]), und in der Reihe der Fettkörper doppelte Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen im Molekül angenommen wurden[2]), gaben diese Voraussetzungen auf die vielen Isomeriefälle in den aromatischen Verbindungen angewandt dennoch keine befriedigende Klarheit.

Man dachte nicht daran, zwischen aromat. Verbindungen und den Körpern der Fettreihe einen Unterschied zu machen.

Im Jahre 1865 stellte nun A. Kekulé „über die Constitution der aromatischen Verbindungen eine auf die Atomigkeit der Elemente begründete Hypothese auf", welche die Thatsachen auf das Glücklichste erklärte[3]).

Die Beobachtungen, dass die einfachsten aromatischen Verbindungen mindestens 6 Atome Kohlenstoff enthalten, dass ferner die Umwandelungsprodukte „eine unverkennbare Familienähnlichkeit" besitzen, und dass endlich bei Zersetzungen das Hauptprodukt wieder mindestens 6 Atome Kohlenstoff in sich schliesst — diese Wahrnehmungen sind die Prämissen der Kekulé'schen

---

1) cf. Kekulé Ann. 104. pg. 130.

2) Cooper Ann. chimique & physique III. Reihe 1858 Tom. 53. pg. 488. Cooper, philos. Magazin 1858 vol. 16. pg. 104.

3) Société chimique de Paris 27. jan. 1865. Bulletin de la soc. chimiq. 1865. I. 98. Ann. d. Chemie & Pharm. 137. pg. 129.

Hypothese, dass nämlich in allen aromatischen Körpern ein gemeinschaftlicher Kern enthalten sei, der aus 6 ringförmig verbundenen Kohlenstoffatomen bestehe, an denen je ein Wasserstoffatom hafte. Diese seien, wie die Erfahrung lehre, offenbar unter einander gleichwerthig.

Sobald jedoch im Benzol ein Wasserstoffatom durch irgend ein Element vertreten ist, hört diese Gleichheit der übrigen Wasserstoffatome auf; das eine Kohlenstoffatom nimmt eine ausgezeichnete Stellung ein, und je nach der Stellung zu diesem Atome erhalten die fünf anderen Kohlenstoffatome, sowie die daran gebundenen Wasserstoffatome, ihren besonderen Charakter.

Damit waren nicht nur die bereits bekannten Isomeriefälle aufgedeckt, sondern es liess sich auch die Existenz einer grossen Menge derselben im Voraus ableiten.

I. Drei isomere Dichlorbenzoësäuren.

Vergegenwärtigen wir uns nach obiger Hypothese die Isomerien der einfach und zweifach gechlorten Toluole schematisch kurz, so sehen wir, dass 3 Monochlortoluole möglich sind.

Bezeichnen wir CH^3 mit 1, so ergeben sich folgende, nach Kekulé's Theorie mögliche Stellungen.

Monochlortoluol

CH^3	Cl
1	2 — ortho
1	3 — meta
1	4 — para

Aus dem Orthomonochlortotuol gehen vier Dichlortotuole hervor, nämlich:

	CH^3	Cl	Cl
1)	1	2	3
2)	1	2	4
3)	1	2	5
4)	1	2	6

Aus dem Metamonochlortoluol ebenfalls vier Dichlortoluole

	CH^3	Cl	Cl
5)	1	3	2
6)	1	3	4
7)	1	3	5
8)	1	3	6

Aus dem Paramonochlortoluol aber nur zwei Dichlortoluole

	CH^3	Cl	Cl
9)	1	4	2
10)	1	4	3

Im Ganzen also 10 Dichlortoluole. Es fallen nun aber zusammen

1 und 5
2 und 9
3 und 8
6 und 10

Ohne Analogon verbleiben 4 und 7, mithin sind in Wirklichkeit gemäss der Theorie 6 isomere Dichlortoluole möglich.

Das Monochlortoluol $C^6H^4Cl \cdot CH^3$ entsteht bekanntlich als erstes Chlorderivat des Toluols durch Einleiten von Chlor in dieses bei Gegenwart von Jod.

Verschiedene Untersuchungen [1]) lassen dasselbe als im Wesentlichen aus Parachlortoluol bestehend auffassen. Die Richtigkeit dieser Annahme vorausgesetzt würde folgen, dass nur zwei Dichlortoluole beim Chloriren des Chlortoluols sich ergeben könnten. Nur eins davon ist bis jetzt bekannt. Dieses wird, da keine isomeren Derivate von demselben sich ableiten zu lassen scheinen, als einheitlich aufgefasst und zwar in der Stellung 1. 3. 4. befindlich [2])

Wroblewsky sagt ausdrücklich [3]), dass, da man aus dem

---

1) Die Arbeiten von Henry & Radziszewsky Berliner Berichte 2. pg. 599. Zeitschrift f. Chemie 1869. pg. 542 und namentlich diejenigen von Hübner u. Majert, Berliner Berichte VI. pg. 793 weisen neben Para- auch Ortho-Chlortoluol nach.

2) cf. Ann. 152. pg. 224. Ann. 179. pg. 283.

3) Ann. 168. pg. 213.

Dichlortoluol nur ein Nitro-Derivat erhält, der Schluss zu ziehen sei, bei der Darstellung des Parachlortoluols bildeten sich keine andere isomere Verbindungen.

Nachstehende Arbeit, welche sich eng an diejenige von B. Aronheim und G. Dietrich anschliesst[1]), wird nun den weiteren Beweis zu führen suchen, dass das Monochlortoluol kein einheitliches Produkt ist, und dass das bekannte, bei 196° siedende Dichlortoluol ebenfalls ein Gemisch von wenigstens und mit ziemlicher Gewissheit nur drei Isomeren sein muss. Stütze dafür ist der Nachweis, dass aus dem Dichlortoluol durch Erhitzen des Dichlorbenzotrichlorides mit Wasser sich drei isomere Dichlorbenzoësäuren mit Sicherheit feststellen liessen. Von Dichlorbenzoësäuren sind bisher bekannt und untersucht deren zwei:

I. α-Säure, vom Schmelzpunkt 201°

1) durch die Einwirkung von Chlorkalklösung auf Benzoësäure. Beilstein und Kuhlberg Ann. 152. pg. 231,

2) aus Parachlorbenzoësäure mit $SbCl^5$ im Rohr auf 200° erhitzt. Beilstein und Kuhlberg Zeitschrift f. Chemie 1870 N. F. VI. pg. 407. Ann. 179. pg. 284,

3) durch die Oxydation des Dichlortoluols mittelst Chromsäure. Beilstein und Kuhlberg Ann. 139, pg. 342, Ann. 146 pg. 320, Ann. 152 pg. 224,

4) durch die Oxydation des Dichlorbenzalchlorides durch Chromsäure. Beilstein Ann. 150. pg. 294,

5) durch Erhitzen des Dichlorbenzotrichlorides mit Wasser im Rohr auf 200°. Beilstein, Zeitschrift f. Chemie N. F. IV. pg. 661 Ann. 150 pg. 300, Ann. 152 pag. 225,

6) durch die Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Benzoësäure. Beilstein Berichte VIII. pag. 924 Ann. 179 pag. 291,

7) aus der Dichlorhippursäure (Schmelzp. 196—197) Otto Ann. 122 pag. 147, cf. Ann. 152 pag. 234,

8) aus der Sulfochlorbenzoësäure mit PCl^5 (Schmelzp. 170°) Otto Ann. 123 pag. 225,

---

1) Berliner Berichte VIII, pg. 1401.

9) durch Behandlung der durch überschüssiges Chlor auf Toluol entstandenen Krystalle mit alkoholischem Natron (Schmelzp. 203) Pieper Ann. 142 pag. 306. cf. Ann. 150 pg. 294.

II. β. Säure vom Schmelzpunkt 156°

1) durch die Einwirkung von Chlorkalklösung auf Benzoësäure. Claus und Thiel, Berliner Berichte VIII. pg. 948 Dissertation von Thiel, Freiburg 1874. Beitrag zur Kenntniss der gechlorten Benzoësäuren. cf. Ann. 179. pg. 293. Berliner Berichte VIII, pag. 950.

2) Durch die Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Benzoësäure. Claus und Pfeiffer Berliner Berichte V. pag. 658, Berliner Berichte VI. pg. 721.

3) Durch die Einwirkung von $SbCl^5$ oder $K^2Cr^2O^7$ und Salzsäure auf Orthochlorbenzoësäure (Schmelzp. 150°) cf. Berliner Berichte VIII. pg. 925. Beilstein und Kuhlberg Berliner Berichte VIII. pg. 435 und 813. Ann. 179 pg. 283.

4) Aus der Reaktion von $SbCl^5$ auf Metachlorbenzoësäure (Schmelzp. 148°) Beilstein Berl. Berichte IV. pg. 560.

Man sieht, dass durch Wirkung des Chlorkalks auf Benzoësäure und durch Behandeln dieser Säure mit HCl und chlorsaurem Kali nebeneinander zwei isomere Dichlorbenzoësäuren entstehen.

Auf die Constitution der beiden Dichlorbenzoësäuren sind folgende Schlüsse aus ihrer Darstellungsweise gemacht worden. Beilstein beweist die Gleichheit der Dichlorbenzoësäuren [1]) — derjenigen aus der Einwirkung von Chlorkalk auf Benzoësäure mit jener aus der Oxydation des Dichlortoluols mittelst Chromsäure, woraus er den Schluss zieht, ein Chloratom dieser Säure als in der Parastellung befindlich ansprechen zu müssen.

Ebenderselbe Autor folgert [2]), dass, „da durch Chloriren der Benzoësäure dieselbe Säure entsteht, wie durch Oxydation des zweifach gechlorten Toluols, sowohl die Constitution dieses Körpers, als auch diejenige der Dichlorbenzoësäure festgestellt

1) Zeitschrift f. Chemie N. F. V. pg. 180.
2) Ann. 179. pg. 283.

ist. Denn da Dichlortoluol durch eine weitere Substitution des zunächst gebildeten Parachlortoluols; Dichlorbenzoësäure aber aus gewöhnlicher (Meta) Chlorbenzoësäure hervorgeht, so muss in der α-Dichlorbenzoësäure das Chlor sowohl an der Para- als an der Meta-Stelle stehen, und dieselbe erhält die Formel 1. 3. 4".

Wir werden Gelegenheit haben gegen das Ende der Arbeit auf diese Bemerkungen zurückzukommen.

Zum Schlusse sei noch ein Dichlorbenzoësäure-Aether erwähnt, den Kekulé[1]) erhielt, als er das durch Destillation von Salicylsäure mit PCl^5 bekommene Chlorsalylsäure-Chlorid schliesslich mit Alkohol behandelte. Dieser Aether zeigt den Siedepunkt 245°, während der von Beilstein und Kuhlberg dargestellte Aether (aus der α-Säure) 262—263° siedet. Der Kekulé'sche Aether liefert mit Kali und Ammoniak stets Derivate der Monochlorsalylsäure, welche Angabe aber wohl noch weiterer Bestätigung bedürfen möchte.

Im Anschlusse an die Beobachtung, dass $MoCl^5$ statt des gebräuchlichen Jods sich bei der Chlorirung des Benzols oder Toluols als Chlorüberträger trefflich zu eignen scheint[2]), ist eine kurze Mittheiluug über gechlorte Toluolderivate ebendaselbst veröffentlicht. Diese Untersuchungen gelten gleichsam als Rahmen für die folgende Arbeit. Die von Aronheim und Dietrich angestellten Versuche sind sämmtlich von mir wiederholt (z. Th. mit etwas abweichendem Ergebniss) und vervollständigt worden.

1000 gr. Toluol, das durch Schütteln mit Chlorcalcium und Stehen über met. Natrium völlig wasserfrei gemacht worden war, wurden im Kolben auf dem Wasserbade mässig erwärmt. Nachdem die Luft aus dem Chlorentwickelungsapparate völlig verdrängt war, wurde schnell portionsweise $MoCl^5$ in das Toluol geschüttet und dann erst das Chlorgas in die Flüssigkeit geleitet. Man erwärmt das Wasser bis 70° und schüttelt den Kolben öfters um. Sobald das Toluol eine schwarzbraune Färbnng

---

1) Ann. 117. pg. 155.
2) Berliner Berichte VIII. pg. 1400.

angenommen hat, beginnt die Wirksamkeit des $MoCl^5$, und Ströme von Salzsäure entweichen.

Wiewohl das $MoCl^5$ sich an der Luft ungemein leicht zersetzt, so dass die Einführung desselben in die zu chlorirende Flüssigkeit ausserordentlich schnell geschehen muss, so zeigt es, nachdem es zu wirken angefangen hat, eine grössere Beständigkeit. Man kann selbst das gechlorte Produkt abdestilliren, die niederen Fraktionen zurückgeben und das Ganze von Neuem chloriren, ohne dass man gezwungen sei, neues $MoCl^5$ hinzuzufügen. Erst bei längerem Stehen an der Luft bewirkt die Anziehung von Wasser eine Blaufärbung, und giebt diese somit das Kennzeichen von der stattgehabten Zersetzung des $MoCl^5$.

Das erste Destillat vom Rohprodukt ist gewöhnlich noch mit $MoCl^5$ verunreinigt. Bereits aber bei der zweiten Destillation verschwindet das Molybdän, und man hat nicht nöthig dasselbe, wenn destillirbare Körper das Endprodukt der Chlorirung sind, durch Waschen mit Ammoniak zu entfernen, wie Aronheim angiebt. Berl. Bericht VIII, pg. 1401. — Aus den angewandten 1000 gr. Toluol wurden 665 gr. reines, bei 196° siedendes Dichlortoluol gewonnen.

Chlorbestimmung [1]) des Dichlortoluols.

0,3840 gr. Substz gaben 0,6879 gr. AgCl.

berechnet	gefunden
44,07% Cl	44,29% Cl

Zur Darstellung der Säure wurde das Dichlortoluol auf dem Sandbade in einer Retorte (später im Kolben) mit schräg aufgerichtetem Halse, der mit einem grossen Liebig'schen Kühler (ohne diesen jedoch stets mit zufliessendem Wasser zu versorgen)

---

1) Chlorbestimmungen sind sämmtl. mit gebranntem Marmor gemacht. — Bei den Berechnungen liegen folgende Atomgewichte zu Grunde:

O = 15,96
C = 11,97
Cl = 35,37
N = 14,01
Ba = 136,8

in Verbindung stand, zum Sieden erhitzt, und dann in den Dampf ein kräftiger Chlorstrom geleitet. In dem Maasse die im Methyl gechlorten Derivate entstehen, nimmt bekanntlich der Siedepunkt zu. Man thut daher gut, um stets ein gleichmässiges Sieden zu bewahren, das Sandbad gegen das Ende durch ein Drathnetz zu ersetzen. Wenn die Abspaltung von Salzsäure geringer wird und freies Chlor zu entweichen beginnt, darf trotzdem nicht sobald auf Fertigbildung des Trichlorides geschlossen werden, da das letzte Wasserstoffatom sich nur schwer verdrängen lässt. Erst wenn das in den Dampf gesteckte Thermometer bis gegen 270° hinaufgeht, mag der Prozess unterbrochen und fractionirt destillirt werden. Die Angaben Aronheim's und Dietrichs über das Dichlorbenzotrichlorid kann ich völlig bestätigen. Auch mir gelang es nicht ein Dichlorbenzotrichlorid vom constanten Siedepunkt 273, wie ihn Beilstein angibt, zu erhalten.

Diejenige Menge, welche bei wiederholter Destillation zwischen 270—280° überging, wurde analysirt.

Chlorbestimmung des Dichlorbenzotrichlorides.

angew. Substz.	AgCl
0,3807	1,1432
berechnet	gefunden
74,74% Cl	74,51% Cl

Das Dichlorbenzotrichlorid ward mit Natronlauge geschüttelt, wobei schwache Abkühlung bemerkbar. Die abgegossene Natronlauge wurde von Zeit zu Zeit erneuert und mit Salzsäure eine Säure gefällt, welche sich unzweifelhaft als Dichlorbenzoësäure vom Schmelzp. 201° erzeigte. Erst am dritten Tage nach oft wiederholtem Schütteln extrahirte Natronlauge nichts mehr.

Die Gewinnung eines kleinen Theiles der Säure auf diese Weise kann etwa durch eine Vorbildung derselben während des Chlorirens und Siedens des Dichlorbenzotrichlorides erklärt werden, indem die gasförmige Salzsäure das nöthige Wasser aus der Luft dafür anzieht. Wenn man bedenkt, dass die Temperatur,

bei der die Bildung der α-Säure vor sich geht 200° beträgt, und in der Retorte eine solche von c. 250° herrscht, so kann bei Gegenwart von Wasser die Entstehung der Säure, die natürlich in dem Dichlorbenzotrichlorid gelöst bleibt, wohl nach obiger Auffassung möglich sein.

Nach den Angaben Beilsteins[1]) füllte man in kleinen Portionen das Dichlorbenzotrichlorid in Röhren und fügte die entsprechende Menge Wasser (kleiner Ueberschuss) hinzu. Die Reaction verläuft nach der Gleichung

$$C^6H^3Cl^2CCl^3 + 2\,H^2O = C^6H^3Cl^2\,COOH + 3\,HCl.$$

Da beim Erhitzen bei 200° ein grosser Druck stattfindet, so müssen die Röhren sehr sorgfältig zugeschmolzen sein, geöffnet können sie durch Abbrechen der Spitze mittelst Zange werden, da das überschüssige Wasser die gasförmige Salzsäure absorbirt und dadurch jeden Druck aufgehoben hat. Wenn der Röhreninhalt vollkommen erstarrte und kein Chlorid mehr enthielt, wurde die Säure herausgenommen, leicht gewaschen und filtrirt.

Beilstein sagt Ann. 152 pag. 225, dass seine Dichlorbenzoësäure ziemlich unrein gewesen sei, sie enthielte zu wenig Chlor und zeigte einen zu niedrigen Schmelzpunkt. Offenbar findet, meint er, eine tiefergehende Zersetzung statt unter Austritt von Chlor auch aus der Phenylgruppe. Doch kann diese secundäre Zersetzung nur gleichzeitig mit der Bildung der Säure vor sich gehen, denn Dichlorbenzoësäure für sich mit Wasser erhitzt blieb vollkommen unverändert, Er fährt fort, Zeitschrift f. Chemie, N. F. IV. pg. 661, »dass er ein sehr unreines Präparat erhalten habe, und dass offenbar die drei Chloratome im Trichlortoluol fester gebunden seien, als die zwei Chloratome im Dichlortoluol. — Wenn nun auch eine weitergehende Zersetzung, wie Beilstein will, nicht bestritten werden soll, so glaube ich doch, den zu niedrigen Schmelzpunkt anders als Beilstein nämlich durch die Gegenwart dreier isomerer Säuren erklären zu müssen. Beilstein hatte nur die eine derselben gefunden,

1) Zeitschrift f. Chemie N. F. IV. pg. 661. Ann. 150. pg. 300. Ann. 152. pg. 225.

die α-Säure 201° Schmelp. — die beiden andern vielleicht aus Mangel an Substanz nicht.

Ich erhielt 310 gr. rohe Säure, deren Schmelzp. bei 115° bis 120° lag.

Mit 249 gr. Barythydrat nach der Gleichung
$2\,C^6H^3Cl^2COOH + [Ba(OH)^2 + 8\,aq.] = [(C^6H^3Cl^2COO)^2Ba + 10\,H^2O]$ wurde die Säure in's Baryumsalz verwandelt, indem man sie in geräumigem Kolben mit aufgesetztem Rohre bis zur völligen Lösung kochte, dann wurde Kohlensäure zur Entfernung des überschüssigen Baryts hineingeleitet, filtrirt, und auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Die aus diesem so erhaltenen Baryumsalze mit Salzsäure gefällte Säure zeigte den Schmelzpunkt 120—125°. — Da kohlensaurer Baryt in kohlensäurehaltigem Wasser etwas löslich ist, das angewandte käufliche Barythydrat Verunreinigungen enthalten konnte, so wurde das getrocknete Baryumsalz mit absolutem Alkohol im Kolben 4 Stunden gekocht. Der (unlösliche) Rückstand erwiess sich zum weitaus grössten Theile in der That als kohlensaurer Baryt und Chlorbaryum; diesen haftete mechanisch ein wenig organisches Barytsalz an, dessen durch Salzsäure abgeschiedene Säure den Schmelzpunkt 140° ergab.

Die alkoholische Lösung ward durch Destillation vom Alkohol gänzlich befreit, das zurückbleibende Baryumsalz in vielem Wasser gelöst, filtrirt und zur Krystallisation stehen gelassen. Es schieden sich schöne Nadeln aus. Der Schmelzpunkt der aus ihnen durch Salzsäurefällung bereiteten Säure war 201°. Es unterlag keinem Zweifel, dass dies die Beilstein'sche α-Dichlorbenzoësäure war.

Die Eigenschaften des Baryumsalzes stimmen mit den Angaben Beilsteins. Es krystallisirt in glänzenden Büscheln von Krystallnadeln. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, leichter in kochendem, sehr leicht in Alkohol. Es hat 4 Molecüle Krystallwasser nach Beilstein, was die unterstehende Analyse auch bestätigt. Ueber Schwefelsäure entweicht ein Theil des Krystallwassers.

Das lufttrockene Salz bis zum constanten Gewicht im Ex-

siccator über Chlorcalcium gelassen, dann bei 170° 7 Stunden getrocknet, ergab folgendes Resultat.

Wasserbestimmung des Baryumsalzes der α Dichlorbenzoësäure.

0,2158 gr. Substanz verloren 0,0271 H^2O

berechnet auf $4H^2O$	gefunden
12,2%	12,5%

Baryumbestimmung desselben Salzes.

Angew. Substanz	$BaSO^4$
0,1833 gr.	0,0820 gr.
berechnet	gefunden
26,52% Ba	26,29% Ba.

Ganz also übereinstimmend mit Beilstein. Es erhält das Baryumsalz der α-Dichlorbenzoesäure Schmelzp. 201° — die Formel $(C^6H^3Cl^2COO)^2 Ba + 4$ aq.

Die freie Säure 201° crystallisirt aus Wasser in sehr feinen, glänzenden Nadeln, ist in heissem Wasser leichter als in kaltem löslich, ebenso löst sie sich in Alkohol sehr leicht — kurz das nämliche Verhalten in ihren Eigenschaften, wie es Beilstein Ann. 152 pg. 226 beschreibt.

Die Mutterlauge vom auskrystallisirten Baryumsalz der α-Säure 201° schied bei weiterer Concentration krystallinische Kugelaggregate aus, welche in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt eine Säure ergaben, die den Schmelzpunkt 140—145° — auch sublimirt 145° — zeigte.

Ich nahm nun das bekannte Geschäft fractionirter Krystallisation vor und führte dasselbe so lange aus, bis die Schmelzpunkte der Säuren zwischen erster, zweiter und dritter Fraction constant wurden. Erst nach 50maligem Umkrystallisiren konnte mit genügender Sicherheit die Trennung zweier Salze festgestellt werden, von denen die eine Säure 156°, die andere 126,5° schmolz,

hierbei gelang die Trennung ziemlich vollständig, so dass nur eine kleine Menge von Zwischenkrystallisationen übrig blieben, ungefähr 50 gr.

Die Löslichkeit der zwei Salze ist in Wasser ziemlich gleich s. Löslichkeitsbestimmung, man wird desshalb ungleich schneller bei der Anwendung von Alkohol zum Ziele kommen.

Es war uun zunächst die Aufgabe, die Gleichheit der Säure 156° mit der Beilsteinschen β-Dichlorbenzoesäure 150° und derjenigen von Claus, Pfeiffer und Thiel festzustellen, ebenfalls 156° schmelzend. Der Schmelzpunkt 156° der Säure konnte erst nach mehrfachem Umkrystallisiren ihres Baryumsalzes festgestellt werden. Die ersten Krystallisationen lieferten einen Schmelzp, 150°, und nur die Claus'sche Bemerkung, dass seine Säure 156° schmelze, veranlasste mich, das Umkrystallisiren fortzusetzen.

Baryumbestimmung des Salzes der bei 156° schmelzenden Säure.

angew. Substanz	$BaSO^4$
0,2523 gr.	0,1121 gr.
berechnet	gefunden
26,52% Ba.	26,54% Ba.

Wasserbestimmung desselben Baryumsalzes.

(bis zum constanten Gewicht im Exsiccator, dann 7 Stunden bei 170° getrocknet.)

angew. Substanz	Wasserverlust.
0,2134	0,0200 gr.
berechnet auf $3\,H^2O$	gefunden
9.45%	9.84%

Mithin die Formel für β-Baryumdichlorbenzoat

$$(C^6H^3Cl^2COO)^2\,Ba + 3\,aq.$$

Abgesehen von der Differenz des Schmelzpunktes 150° bei Beilstein stimmen auch hier die Eigenschaften, welche Claus, Thiel und Beilstein angeben [1]).

Aus Wasser war nichts anderes, als warzenförmig gruppirte Krystalle zu erzielen, welche zwar als feine Nadeln unter dem Mikroskope erschienen, allein jedenfalls als keine deutliche Krystallisation betrachtet werden dürfen. — Aus Alkohol, wie es Beilstein gelungen ist Ann. 179 pg. 288 glänzende, lange, dicke Nadeln zu gewinnen, war mir nicht möglich. Zwar krystallisirte das Salz aus Alkohol besser, doch blieben die Krystalle klein.

Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln und sublimirt in schönen kleinen Blättchen.

Die Uebereinstimmung mit der β-Dichlorbenzoësäure ist wohl keinem Zweifel ausgesetzt.

Die dritte Dichlorbenzoësäure, welche in grösserer Menge als die vorige entsteht, ist kurz beschrieben von Aronheim und Dietrich Berl. Berichte VIII. pg. 1401. Ihr Schmelzpunct ist uncorr. 126,5° und kommt demjenigen der Säure, welche Beilstein und Kuhlberg [2]) bei der Oxydation des Aldehyds der α-Dichlorbenzoësaure 201 erhielten, ziemlich nahe — er ist bei 128° liegend dort angegeben.

Es wäre interessant, hätten genannte Autoren die Säure näher untersucht und characterisirt, um auch hier vielleicht die Identität derselben mit der Meinigen zu bestätigen.

Das Baryumsalz krystallisirt besser aus Alkohol, als aus Wasser in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln.

Baryumbestimmung des Salzes der Säure 126,5°

Angew. S.	$BaSO^4$
0,5140 gr.	0,2284 gr.
berechnet	gefunden
26,52% Ba.	26,57% Ba.

---

1) cf. Dissertation von Thiel pg. 10.

2) Ann. 152. pg. 229.

Bei der Wasserbestimmung ist ebenfalls hervorzuheben, dass das Krystallwasser über Schwefelsäure entweicht, und man daher lufttrockenes Salz zur Analyse anwenden muss.

Nachdem so lange über $CaCl^2$ im Exsiccator das Salz bewahrt worden war, bis ein constantes Gewicht erzielt, ergab die Analyse folgende Zahlen.

I. Wasserbestimmung bei 160° des Baryumsalzes der Säure 126,5.

angew. Subst.	Verlust an Wasser
0,4270 gr.	0,0456 gr.
auf $3^1/_2$ H^2O berechnet	gefunden
10,7 %	10,68%

II. Wasserbestimmung

angew. Substanz	Wasserverlust
0,2848 gr.	0,0306 gr.
berechnet auf $3^1/_2$ H^2O	gefunden
10,7%	10,74%

Mithin die Formel für das Baryumsalz der Dichlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 126,5

$$(C^6H^3Cl^2C00)^2\ Ba + 3^1/_2\ aq.$$

Löslichkeitsbestimmung des Baryumsalzes der Säure 126,5.

a) in Wasser

0,5677 gr. wasserfreies Salz lösen sich bei + 4° in 12,1335 gr. Wasser

also 4,7%

b) in absol. Alkohol

0,2608 gr. wasserfreies Salz lösen sich bei + 4° in 6,806 gr. abs. Alkohol

also 3,8%,

Von der freien Dichlorbenzoësäure 126,5 wurde eine vollständige Analyse ausgeführt.

1) Chlorbestimmung.

angew. S.	AgCl
0,1764 gr.	0,2632 gr.
berechnet	gefunden
36,61% Cl	36,88% Cl

2) Verbrennung — Kohlenstoff- & Wasserstoffbestimmung.

angew. S.	CO^2 0,4638 gr.
0,2846 gr.	H^2O 0,059 gr.
berechnet	gefunden
43,99% C.	44,43% C
2,10% H	2,34% H

Löslichkeitsbestimmung in Wasser.

Bei + 8° lösten sich 0,0226 gr. in 19,9922 gr. Wasser
also 0,11%.

Die Säure 126,5, welche man γ-Dichlorbenzoësäure nennen dürfte, krystallisirt aus Alkohol besser als aus Wasser, in kleinen schönen Nadeln. Ist mit Wasserdämpfen flüchtig und sublimirt sehr schön bei niedriger Temperatur.

Kalisalz

$C^6H^3Cl^2COOK + 5$ aq.

Durch Fällung des Baryumsalzes mit neutr. K^2SO^4 bereitet, krystallisirt in prächtigen Nadeln aus wässriger Lösung. Es ist sehr löslich in Wasser.

Analyse wurde mit lufttrockenem Salze ausgeführt, das bis zum constanten Gewichte im Exsiccator gelegen hatte.

I. Chlorbestimmung.

angew. S.	AgCl
0,3696 gr.	0,3397 gr.
berechnet auf 5 aq.	gefunden
22,22% Cl	22,72% Cl

II. Chlorbestimmung.

angew. S.	AgCl
0,3058 gr.	0,2768 gr.
berechnet	gefunden
22,22% Cl	22,37% Cl

Ammoniumsalz

$C^6H^3Cl^2CO^2NH^4 + 1$ aq.

Berechnete Menge schwefelsaures Ammon mit 10 gr. Baryumdichlorbenzoat versetzt, vom $BaSO^4$ filtrirt und zur Krystallisation vorbereitet, gab ein in feinen Nadeln sehr schön krystallisirendes Salz.

Beim Kochen in Wasser zersetzt sich dasselbe theilweise in freie Säure nnd Ammoniak.

I. Chlorbestimmung

(wie beim Kalisalz vorbereitet)

angew. S.	AgCl
0,3520 gr.	0,4520 gr.
berechnet auf 1 aq.	gefunden
31,38% Cl	31,74% Cl.

II. Chlorbestimmung.

angew. S.	AgCl
0,3180 gr.	0,4041 gr.
berechnet	gefunden
31,38% Cl	31,42% Cl.

Zinksalz

$(C^6H^3Cl^2C\dot{O}O)^2$ Zn. $+ 1^1/_2$ aq.

Dieses Salz war nicht in deutlichen Krystallen zu gewinnen. Es zeigte sich an demselben eine interessante Erscheinung; kocht man nämlich eine conc. Lösung des Salzes, so scheidet sich dasselbe in der Hitze aus und löst sich beim Abkühlen wieder auf, ähnlich dem citronensauren Calcium. Das näm-

liche Verhalten wurde am Zinksalz der β-Säure beobachtet, aber **nicht** an demjenigen der α-Säure vom Schmelzp. 201°.

Ueber Schwefelsäure im Vacuum ward die Lösung langsam verdunstet. Es schied sich dabei ein weisses, kryst. Pulver aus, welches im Exsiccator über Chlorcalcium bis zum constant. Gewicht getrocknet und dann analysirt wurde.

Wasserbestimmung des Zinksalzes der γ-Säure 126,5° Schmelzpunkt.

angew. Subst.	Wasserverlust bei 100°
0,2954 gr.	0,018 gr.
berechnet auf $1^1/_2 H^2O$	gefunden
5,72%	6,09%

Chlorbestimmung.

angew. S.	AgCl
0,2304 gr.	0,1422 gr.
berechnet auf die Formel:	gefunden
15,03% Cl $(C^6H^3Cl^2)^2 Zn + 1^1/_2$ aq.	15,25% Cl.

Kupfersalz.

Ein blaues, unkrystallinisches Pulver, das äusserst schwer in kaltem und heissem Wasser löslich ist, ebenso in Alkohol. Um es zum Krystallisiren zu bringen, ward das Pulver mit Wasser in Röhren eingeschlossen und auf 200° erhitzt. Es trat Zersetzung ein. Das Kupfer schied sich deutlich als Oxydul ab, und beim Oeffnen des Rohres war der bekannte Geruch nach Carbolsäure bemerkbar, während Kohlensäure entwich. Die Reaction auf Phenol mit Eisenchlorid zeigte in der That die charakteristische Violettfärbung. Eine Vermuthung auf Resorcin, das ja die nämliche Reaction wie das Phenol zeigt, bestätigte sich nicht. Nachdem der Röhreninhalt mit heissem Alkohol ausgezogen war, schieden sich Krystalle ab, welche in gelben Nadeln sublimirten und den Schmelzvunkt 86° hatten. Da die Aehnlichkeit mit Chinon ziemlich gross war, wurde die Reduction mit schwefliger Säure vorgenommen, doch versagte die Reaction völlig. Leider

konnte dieser neue, gewiss interessante Körper aus Mangel an Substanz nicht weiter studirt werden.

Das Chlorid

$C^6H^3Cl^2COCl$

ist eine wasserhelle, bei 244 unzersetzt siedende Flüssigkeit, übereinstimmend mit denjenigen der α-Säure cf. Beilstein Ann. 152 pag. 228.

Es wurde dargestellt durch Destillation des Baryumsalzes mit PCl^5.

Das Amid

$C^6H^3Cl^2CONH^2$

kryst. aus Alkohol und Wasser in sehr schönen weissen Nadeln Schmelzp. 166°. Es wurde durch Behandeln des Chlorides mit alkoh. Ammon dargestellt.

Chlorbestimmung.

angew. S.	AgCl
0,1809 gr.	0,2744 gr.
berechnet	gefunden
37,33% Cl	37,51% Cl

Stellen wir zum Schlusse die Hauptmerkmale der drei Säuren zusammen, so kommen wir zu folgendem Schema.

Säure.	Schmelzp.	Wassergehalt der Baryumsalze.	Zinksalz.	Schmelzpunct der Amide.
α	201°	4 aq.	keine Abscheidung beim Kochen.	133°
β	156°	3 aq.	scheidet sich aus conc. Lösung beim Kochen ab u. löst sich beim Abkühlen wieder auf.	155°
γ	126,5°	$3^1/_2$ aq.		166°

II. Einige Derivate des Trichlortoluols.

Es musste vom grössten Interesse sein zu untersuchen, ob das aus dem bei 196° siedenden Dichlortoluol (welches ja, wie dargelegt, aus 3 Isomeren bestehen muss) durch Chloriren gewonnene, bekannte feste Trichlortoluol das einzige hierbei entstehende Chlorderivat sei, oder vielleicht ebenfalls daneben isomere Trichlortoluole entstünden. Alle bisherigen Erfahrungen führen zu dem Schlusse, dass neben Limprichts festem Trichlortoluol [1]) kein anderes aufträte. Aronheim und Dietrich beschreiben [2]) nun zwar ein flüssiges Trichlortoluol, das 2° höher als das bekannte siedet, aber schon bei + 9° schmolz, allein ich bin in der Lage auf Grund sorgfältiger Prüfung und Wiederholung jener Arbeit dieses neue Trichlortoluol als ein Gemisch von Tri- mit Di- oder Tetrachlortoluol erklären zu müssen, welches allerdings die von einem Trichlortoluol geforderte Elementarzusammensetzung besitzt.

Bei der Einwirkung nämlich von conc. Salpetersäure auf jenes Gemisch entstand dasselbe Nitroproduct wie aus dem bekannten festen Trichlortoluol, ferner beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure schied sich geradezu weitaus zum grössten Theile festes Trichlortoluol ab, woraus zu schliessen, dass die rauchende Schwefelsäure auf das beigemengte Di- oder Tetrachlortoluol einwirkt, das feste Trichlortoluol aber unverändert lässt, so dass es sich aus einem Gemenge leicht ausscheidet.

Beilstein, der die Versuche Limprichts wiederholt hat [3]), sagt über das Trichlortoluol, dass es sich durch grosse Beständigkeit und hohe Indifferenz auszeichne, und dass die gewöhnlichen Reagentien auf dasselbe nicht einwirkten.

Nach Jannasch wird es mit Chromsäure zu Trichlordracylsäure oxydirt [4]), «woraus deutlich hervorginge, dass alle 3 Chloratome gleichmässig festgehalten würden".

1) Ann. 139. pg. 303.
2) Berl. Berichte VIII. pg. 1405.
3) Ann. 146. pg. 326.
4) Ann. 142. pg. 301.

Beilstein und Kuhlberg beschreiben [1]) kurz ein Nitrotrichlortoluol, welches sie durch Eintragen und Lösen des Trichlortoluols «in höchst concentrirter Salpetersäure» bekommen haben, und dessen Schmelzpunkt sie auf 58° angeben. Nach dieser Vorschrift wurde verfahren und ein nitrirtes Produkt erzeugt, dessen Schmelzpunkt 58° mit der Beilsteinschen Beobachtung gut übereinstimmte.

Dieser Nitrokörper ward mit Zinn und Salzsäure reducirt, um ihn in eine Amidoverbindung zu verwandeln. Bei dieser Gelegenheit stiess die merkwürdige Thatsache auf, dass nur ein unverhältnissmässig kleiner Theil durch den nascirenden Wasserstoff angegriffen und von der Salzsäure gelöst wurde. Die in Salzsäure lösliche Substanz wurde mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Ergebniss waren weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 89°.

Der nicht in Salzsäure lösliche Theil schmolz um 78° und erzeigte sich als festes Trichlortoluol.

Chlorbestimmung.

angew. S.	AgCl
0,4388 gr.	0,9662 gr.
berechnet auf $C^6H^2Cl^3CH^3$	gefunden
54,44% Cl	54,44% Cl

Hiernach konnte man auf die Annahme kommen, dass aus dem Nitrotrichlortoluol die Nitrogruppe NO^2 durch H wieder verdrängt worden, während in einem andern Theile der Sauerstoff der NO^2 Gruppe durch zwei Atome H vertreten sei, und so das erwartete Amidotrichlortoluol gebildet wäre.

Aus der salzsauren Zinnlösung fällte Ammoniak nichts mehr, nachdem das Zinn durch Einleiten von H^2S beseitigt war.

Aether extrahirte ebenfalls nichts aus dem Zinnsulfid sowohl, als auch aus der mit Ammoniak nicht fällbaren Lösung.

Obige Vermuthung von der Rückwärtsbildung des Trichlortoluols erschien indessen wenig wahrscheinlich, viel mehr leuchtete

---

1) Ann. 152. pg. 240.

es ein, das angewandte Nitroprodukt als ein Gemisch von Trichlortoluol und Nitrotrichlortoluol zu betrachten.

Eine Analyse des Nitrotrichlortoluols 58° Schmelzp. war unterlassen, weil eine solche von Beilstein vorlag, und genau die Darstellung nach dessen Angabe gemacht war, die einen Körper mit den beschriebenen Eigenschaften lieferte.

Die jetzt angestellte Analyse deckte die Sache auf und bestätigte die Befürchtung von einem Gemische.

I. Chlorbestimmung des Nitrotrichlortoluols 58° Schmelzp.

angew. S.	AgCl
0,446 gr.	0,9432 gr.

berechnet auf

a) Nitrotrichlortoluol 44,24% Cl
b) Trichlortoluol 54,44% Cl

gefunden
52,28% Cl

II. Chlorbestimmung.

angew. S.	AgCl
0,2803 gr.	0,6046 gr.

gefunden
53,32% Cl

Mononitrotrichlortoluol

$C^6H(NO^2)Cl^3CH^3$

Auf's Neue ward nun eine Portion Trichlortoluol der Nitrirung unterworfen. Auf gepulvertes Trichlortoluol tropfte höchst concentr. Salpetersäure (sp. Gew. 1,52), und bei ganz gelinder Erwärmung war (unter Zusatz überschüssiger Säure) bald alles gelöst. Das Ganze in's Wasser gegossen fiel ohne Oelabscheidung diesmal (wie Beilstein bemerkte) ein fester Körper, der aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt bei 88,5° (uncorrig.) schmolz. Die Krystalle sind lange weisse Nadeln.

Chlorbestimmung des Mononitrotrichlortoluols.

angew. S.	AgCl
0,6068 gr.	1,0804 gr.
berechnet	gefunden
44,24% Cl	44,02% Cl

Verbrennung — **Kohlenstoff- & Wasserstoffbestimmung.**

angew. S.	CO^2 0,9630 gr.
0,7422 gr.	H^2O 0,1359 gr.
berechnet	gefunden
34,94% C	35,38 C
1,66% H	2,03% H

Stickstoffbestimmung

volumetr. nach Dumas

angew. S.	
1,0567 gr.	
berechnet	gefunden
5,84% N	6,39% N

Zusammenstellung

berechnet	gefunden
C 34,94	35,38
H 1,67	2,03
Cl 44,24	44,02
N 5,84	6,39

Löslichkeitsbestimmung

in absolutem Alkohol.

Bei 20° lösten sich 0,3658 gr. in 7,4596 gr. Alkohol
also 4,9%

Es gelang mir nicht, jene Bedingungen wieder zu erfüllen, welche für das Gemisch, das zufällig denselben Schmelzp. 58° wie das Beilsteinsche Nitroprodukt führt, nöthig waren. Eine Salpetersäure von 1,48 spec. Gew. lieferte Nitrotrichlortuol 88,5° schmelz. Eine Säure von 1,40 spec. Gew. wirkte nicht mehr auf das Trichlortoluol ein. Die Concentration für das Gemisch liegt

also zwischen diesen beiden Zahlen. Es ist bisher nicht ersichtlich, wie sich die Differenz zwischen den Angaben Beilsteins und den unsrigen wird lösen lassen. Es wäre von Interesse, wenn auch von jener Seite die Wiederholung der besprochenen Analyse ausgeführt würde.

Ein Oxydationsversuch des Mononitrotrichlortoluols mit Kaliumpermanganat, wie es Emmerling angiebt[1]), scheiterte, gerade so wie der Versuch Beilsteins Chromsäure auf sein Nitrotrichlortoluol oxydirend wirken zu lassen. Nach dreitägigem Kochen war noch keinerlei Einwirkung eingetreten.

Monamidotrichlortoluol

$C^6H(NH^2)Cl^3CH^3$

Die Reduction des Nitrotrichlortoluols 88,5 schmelzend mittelst Zinn und Salzsäure war eine vollständige und befriedigende. In Salzsäure löste sich die ganze Menge schliesslich auf und fiel auf Zusatz von Wasser schön weiss. Aus Alkohol krystallisirt schossen rosettenförmig schöne weisse Nadeln von seideartigem Aussehen an, die den Schmelzp. 91 (unc.) besassen.

Chlorbestimmung.

angew. S.	AgCl
0,1681 gr.	0,3427 gr.
berechnet	gefunden
50,55% Cl	50,41% Cl

Verbrennung:

Kohlenstoff- & Wasserstoffbestimmung.

angew. S.	CO^2 0,3567 gr.
0,2427 gr.	H^2O 0,0718 gr.
berechnet	gefunden
39,92% C	40,07% C
2,85% H	3,29% H

1) Berl. Berichte VIII. pg. 880.

Stickstoffbestimmung volumetr. nach Dumas

angew. S. 0,2296 gr.	14,5 ^{cc}N
berechnet	gefunden
6,67% N	6,92% N

Zusammenstellung.

berechnet	gefunden
C 39,92	40,07
H 2,88	3,29
Cl 50,55	50,41
N 6,67	6,92

Charakteristisch ist dieser Verbindung bei einigem Stehen an der Luft das Eintreten einer prächtigen Rosafärbung, welche auf Zusatz von viel Alkohol verschwindet.

Die Gegenwart der drei Chloratome wirken ungünstig auf den basischen Charakter des Körpers ein. Es gelang nicht, völlig rein das salzsaure Salz der Base darzustellen, ebenso misslang eine Ueberführung in die Diazoverbindung durch salpetrige Säure; auch das Einschmelzen mit Schwefelkohlenstoff behufs Gewinnung eines geschwefelten Harnstoffes führte zu keinem Erfolge.

Dagegen wurden folgende andere sehr schön krystallisirende Derivate der Base dargestellt.

Benzoyltrichlortoluidin

$C^6H[NH(C^6H^5CO)]Cl^3CH^3$

Das Amidotrichlortoluol wurde mit Benzoylchlorid im Rohr bei 110° erhitzt. Mit starkem Druck entwich beim Oeffnen Salzsäure. Das krystallinische Produkt im Rohr wurde mit Sodalösung behandelt, um Salzsäure, Benzoësäure und überschüssiges Benzoylchlorid zu entfernen, und so lange gewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Salzsäure keine Benzoësäureabscheidung mehr erzeugte.

Alsdann wurde der krystallinische Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt; schwer löslich in vielem heissem Alkohol.

Man erhielt Krystalle in schönen weissen Nadeln vom Schmelzp. 213°.

Chlorbestimmung.

angew. S.	AgCl
0,2838 gr.	0,3919 gr.
berechnet	gefunden
33,82% Cl	34,14% Cl

Acetyltrichlortoluidin.

$C^6H[NH(CH^3CO)]Cl^3CH^3$

Wie vorher mit Benzoylchlorid ward diesmal das Amidotrichlortoluol mit Acetylchlorid im Rohre auf 130° 10 Stunden erhitzt. Es schieden sich Krystalle ab. Auch hier starker Druck beim Oeffnen. Flüssigkeit und Krystalle mit Wasser zur Entfernung von überschüssigem Acetylchlorid behandelt. Nach Befreiung davon der Rückstand aus Alkohol, in dem er sich leicht löste, zur Krystallisation vorbereitet. Es bildeten sich weisse, nadelförmige Krystalle, die sich rosettenartig anordneten und den Schmelzp. 190—191 zeigten.

Chlorbestimmung.

angew. S.	AgCl
0,4026 gr.	0,6912 gr.
berechnet	gefunden
42,13% Cl	42,44% Cl

Dinitrotrichlortoluol.

$C^6(NO^2)^2Cl^3CH^3$

Die häufig erprobte Regel, dass conc. Salpetersäure mit conc. Schwefelsäure oft anders (stärker) wirkt, als die conc. Salpetersäure allein, veranlassten mich, eine Mischung von Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) und conc. Schwefelsäure im Verhältniss 2 : 1 auf Trichlortoluol einwirken zu lassen.

Die Wirkung ist anfangs bei wenig Zusatz der Mischung etwas lebhaft, dann glatt und allmählich — auch beim gelinden Erwärmen. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein fester Körper aus.

Die Reaction ist beendet. In Wasser gegossen und das feste Produkt aus sehr vielem heissem Alkohol krystallisirt ergiebt sich ein ganz schwach gelb gefärbter Körper, der in kleinen Nadeln krystallisirt und bei 225° schmilzt.

Chlorbestimmung.

angew. S.	AgCl
0,7184 gr.	1,0894 gr.
berechnet	gefunden
37,26% Cl	37,49% Cl

Verbrennung	**Kohlenstoff- & Wasserstoffbestimmung**
angew. S.	CO^2 0,3601 gr.
0,3306 gr.	H^2O 0,0414 gr.
berechnet	gefunden
29,42% C	29,68% C
1,02% H	1,38% H

Stickstoffbestimmung

volumetr. nach Dumas

angew. S.	49,5 ^{cc}N
0,4711 gr.	
berechnet	gefunden
9,84% N	9,3% N

Zusammenstellung.

berechnet	gefunden
C 29,42	29,68
H 1,02	1,38
Cl 37,26	37,49
N 9,84	9,3

Der Körper ist in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich.

Die Reduction dieses Körpers ist mit Schwierigkeiten verbunden. Zinn und Salzsäure greifen nur ganz wenig an, da das Dinitrotrichlortoluol wegen seines hohen Schmelzp. nicht in

kochender Salzsäure schmilzt, deshalb vom nascirenden Wasserstoff auch nicht ordentlich reducirt wird.

Mit Zink und gasförmiger Salzsäure in alkoholischer Lösung verspricht bessere Ausbeute, doch ist auch diese Methode nicht glatt.

Soviel kann behauptet werden, dass das Diamidotrichlortoluol grosse Neigung zur Oxydation besitzt — wahrscheinlich zu $C^6NO^2NH^2Cl^3CH^3$, und dass dieses Produkt ein gefärbter Körper zu sein scheint.

Werfen wir jetzt rückwärts einen Blick auf die Resultate der vorliegenden Arbeit und sehen wir, in wie weit die Thatsachen einen bedingten oder unbedingten Schluss auf die Constitution besonders des Dichlortoluols, bezüglich der Dichlorbenzoësäuren zulassen.

Der Umstand, dass aus dem Dichlortoluol drei isomere Säuren sich ableiten, stösst zunächst die bisherige Meinung von dessen einheitlicher Natur um [1]) und macht die Vorstellung vom Monochlortoluol (durch Chloriren des Toluols bei Gegenwart von J od. $MoCl^5$) als lediglich in der Parastellung befindlich hinfällig, denn aus dem Parachlortoluol (s. Schema) können nur zwei und niemals drei isomere Dichlortoluole hervorgehen.

Das Monochlortoluol und das Dichlortoluol sind Gemische Isomerer.

Vorherrschend beim Monochlortoluol ist unzweifelhaft das Isomere der Parastellung, wahrscheinlich vermischt mit demjenigen aus der Orthostellung, weil bei der Oxydation sich nur Paraverbindungen bildeten, und die Orthoverbindungen zu verbrennen pflegen. Ein Isomeres in der Metastellung hätte aber gefunden werden müssen.

Gehen wir, ehe uns die Stellungsfrage der Chloratome der drei Isomeren des Dichlortoluols beschäftigt, gleich einen Schritt

---

1) cf. auch die Arbeiten von Hübner u. Majert. pag. 4. dieser Arbeit.

weiter zum Trichlortoluol. Ist dieses ein einheitlicher Körper? Es hat das einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Das Trichlortoluol siedet ganz constant, schmilzt stets unverändert bei derselben Temperatur, ist gegen verschiedene Reagentien höchst indifferent, und bislang konnten die mannigfaltigsten Untersuchungen nicht isomere Derivate hervorbringen, es liess sich immer nur eine einheitliche Verbindung von ihm ableiten. Die Möglichkeit ferner, dass neben dem bekannten Trichlortoluol ein anderes isomeres auftreten könne, hat die Erfahrung nicht bestätigt, s. die Widerlegung der Aronheimschen Beobachtung oben! —

Nehmen wir das Trichlortoluol als einheitlichen Körper an, was wir auf Grund obiger Merkmale thun können, so ist hiedurch, abgesehen von dem Anhaltspunkte, den diese Thatsache für die Erkenntniss der Constitution der drei Dichlortoluole bietet, die Möglichkeit ausgeschlossen, dass etwa ausser den dreien noch ein anderes Dichlortoluol bei der Chlorirung des Toluols entstünde und übersehen wäre.

Es lässt sich nämlich überhaupt kein Trichlortoluol ausdenken, welches aus mehr als drei verschiedenen Dichlortoluolen beim Chloriren entsteht. Aus 4 isomeren Dichlortoluolen kann nicht ein einheitliches Trichlortoluol sich bilden; wohl aber aus dreien und zwar sind in diesem Falle 4 isomere Trichlortoluole möglich. Bezeichnen wir CH^3 wieder mit 1., so stellt folgendes Schema die Sache klar. (Die Zahl 1. ist fortgelassen.)

Trichlortoluol,

dessen Chloratome die Stellung haben,			kann entstehen aus den drei Dichlortoluolen, deren Chloratome die Position besitzen		
			A	B	C
I.	2	3 4	2,3	2,4	3,4
II.	2	4 5	2,5	2,4	4,5 (od. 3,4)
III.	2	3 5	2,3	2,5	3,5
IV.	2	3 6	2,3	2,6	3,6 (od. 2,5)

Zwei weitere Trichlortoluole entstehen aus den beiden Dichlortoluolen

V.	2	4	6	—	2,4	2,6
VI.	3	4	5	—	3.4	3,5

Mit diesen 6 Trichlortoluolen ist die Zahl der möglichen Isomerien dieses Körpers überhaupt erschöpft.

Die Nummern V. und VI. sind für unsre Betrachtung von vornherein ausgeschlossen, da jene beiden Trichlortoluole sich von nur je zweien Dichlortoluolen ableiten, und unsere Untersuchung die Gegenwart dreier festgestellt hat.

Von den 4 ersten Trichlortoluolen scheiden sich nun aber gleichfalls wieder zwei aus, denn berücksichtigen wir, dass sämmtlich angewandtes Dichlortoluol in ein und dasselbe Trichlortoluol umgewandelt wird, dass ferner feststeht, das Monochlortoluol sei zum grossen Theile in der Parastellung — so folgt, dass ein Chloratom im Trichlortoluol sich ebenfalls in dieser Position befinden muss; mithin ist die Constitution 2 3 5 und 2 3 6 (unsere Nr. III. und IV.) für das Trichlortoluol ausgeschlossen und ebenso diejenige der beiden Reihen von je drei Dichlortoluolen von der Stellung

III.	2,3	2,5	3,5
IV.	2,3	2,6	3,6 (od. 2,5).

So sind wir also schliesslich auf die beiden Trichlortoluole

I. 2. 3. 4.
II. 2. 4. 5.

beschränkt.

Mag man nun dem Trichlortoluol die Formel I. oder II. geben, so bleibt doch die Constitution zweier Dichlortoluole, nämlich unter B und C unverändert, d. h. sie fallen zusammen

2,4 = 2,4
3,4 = 4,5

Nur für A bleibt es je nach der Formel I. oder II., die man dem Trichlortoluol giebt, unentschieden, ob ihm die Formel des einen oder des andern ortho- meta- Dichlortoluols

2.3 oder 2.5

zukommt.

Demnach handelt es sich nur noch darum, welcher der drei bei

126,5°
156°
201°

schmelzenden Säuren resp. den entsprechenden Dichlortoluolen die Stellung

2.4 3.4 2.3 2.5

zukommt.

Nun haben aber, wie oben bemerkt, die Arbeiten Beilsteins gezeigt, dass die α-Säure 201° Schmelzp. die Stellung 3,4 — also meta para —; ferner die β-Säure 156° Schmelzp. aus Chlorsalylsäure die Position 2,4 besitzen muss. Die dritte neue γ-Säure von 126,5° Schmelzp. kann also nur eine Ortho-meta-Stellung haben, aber es bleibt zu entscheiden übrig, ob ihr

2,3 oder 2,5

gebührt, Zwischen diesen beiden Stellungen kann nur geschwankt werden. Versuche zur Aufklärung sind bereits angestellt worden, z. B. in Paradichlorbenzol mittelst Chloroform und alkohol. Natron die Gruppe CHO einzuführen, um so indirect zur Entscheidung über die Wahl der Trichlortoluolformel zu gelangen durch Darstellung einer Dichlorbenzoësäure, welche die Chloratome unter sich in genau bestimmter Stellung enthielte. Allein es wurde kein Resultat erzielt. Jedenfalls wird ein Weg gefunden werden, auf dem wir zur Klarheit in dieser interessanten Frage gelangen können.

Diese Arbeit giebt hierfür die Basis und zeigt die Richtung für die weiter einzuschlagenden Experimente an.